

«Физические и химические методы анализа ядерных материалов»

**ОПРОБИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ.
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.**

ОПРОБИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

I – опробирование материалов:

- ✓ отбор проб (пробоотбор) и**
- ✓ подготовка проб к анализу
(пробоподготовка),
включая разложение проб**

Опробирование материалов –

это процесс отбора и обработки проб, взятых из месторождений, полупродуктов и продуктов производства, с целью определения физических и химических свойств материала.

Опробирование заключается в ***отборе*** и дальнейшей ***подготовке проб***, часто включающей их ***вскрытие (разложение)***.

Погрешность при отборе пробы
часто определяет общую точность
определения компонента и делает

бессмысленным

использование высокоточных

методов

определения

1 Отбор проб (пробоотбор).

1.1 Виды

Отбор проб от больших количеств материала

начинают с составления

генеральной пробы

(первичной, начальной, общей, суммарной, объединенной, исходной).

Генеральная проба – это небольшая часть анализируемого объекта,
средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.
Обычно это 1–60 кг,
для некоторых объектов (например, руды) -- до 0,6–5 т

Генеральная проба характеризует данную партию материала.

Её получают **объединением** необходимого числа **точечных**

(разовых, **частичных**, единичных) проб.

Точечные (частичные) пробы — это части партии (сырья или готового продукта), которые отбирают за один прием (за одну операцию) из разных точек партии и из различных по глубине слоев в

Путем **сокращения** генеральной пробы получают ***лабораторную*** (паспортную, сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний и ***контрольную*** (арбитражную, архивную, дубликатную, резервную) пробу, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.

Лабораторная
(или *паспортная*) ***проба*** —
— это конечная промежуточная
проба, то есть
сокращенная генеральная
проба,
поступающая в лабораторию
для анализа.

Масса лабораторной пробы
составляет
от 25-30 г до 1 кг

Пробы, которые с достаточной степенью
надежности характеризуют
исходное вещество, называют

представительными

Схема пробоотбора

Частичные пробы («n» штук)

Генеральная средняя проба

*сокращение, измельчение
(при необходимости)*

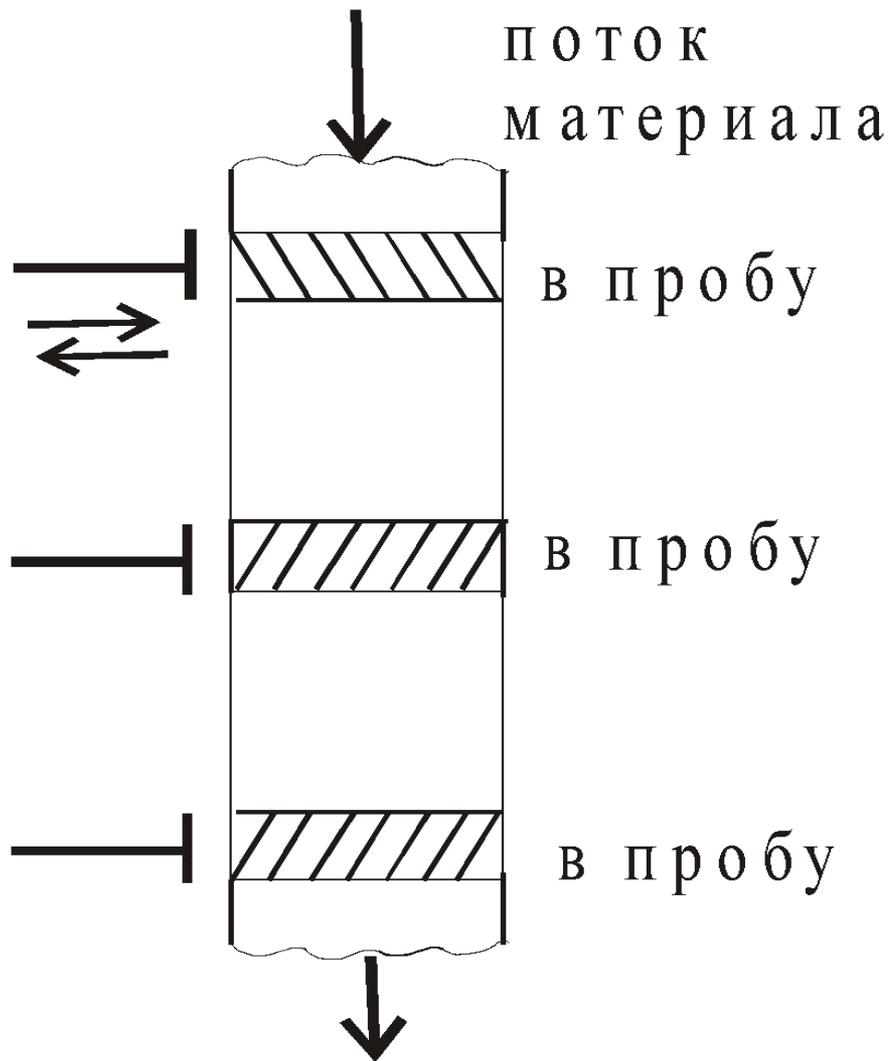
Лабораторная проба

Навеска для анализа

1.2 Отбор проб *твердых веществ*

Различают отбор пробы от неподвижно лежащего материала или из потока его.

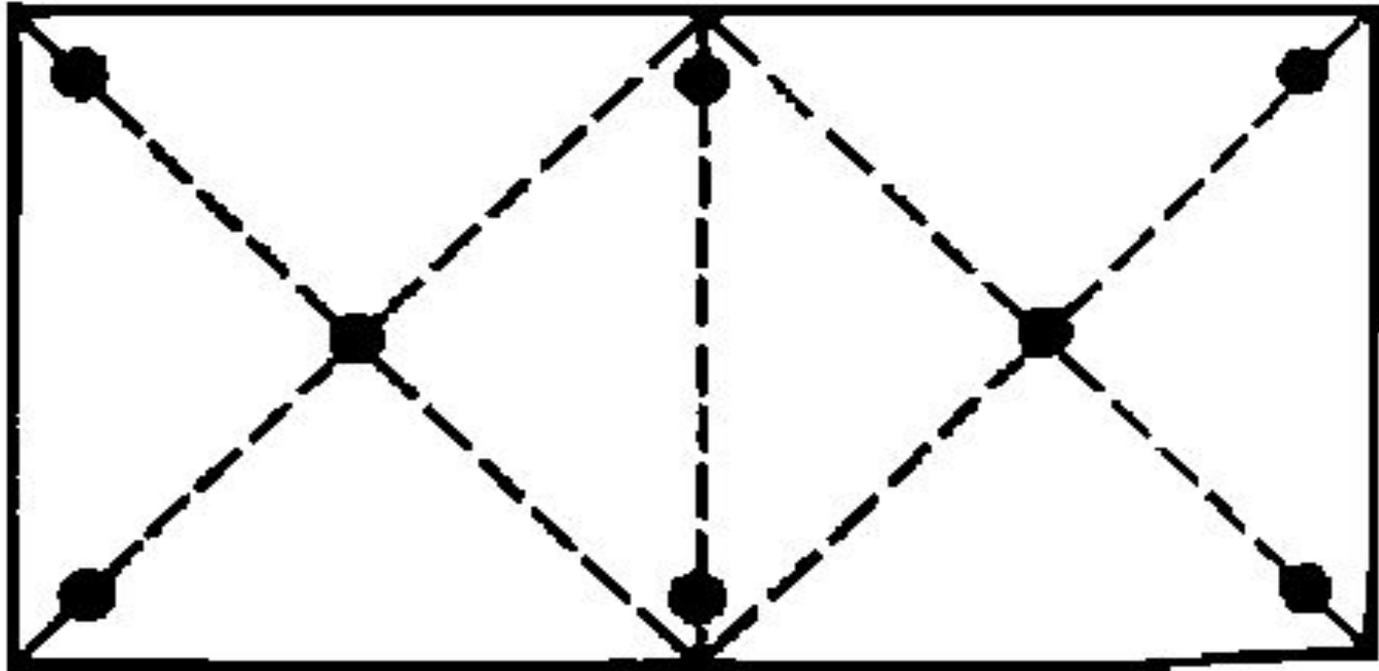
Для отбора проб из потока применяют методы продольных струй или поперечных сечений.



*Схема отбора проб методом
поперечных сечений*

Способы отбора генеральной пробы
неподвижного твердого вещества
различны

для веществ, находящихся в виде целого
(слиток, таблетки, стержни и т. д.) или
сыпучего продукта.



*Отбор пробы сыпучих материалов
из вагона
по схеме двойного конверта*

Для отбора проб порошков
применяют:

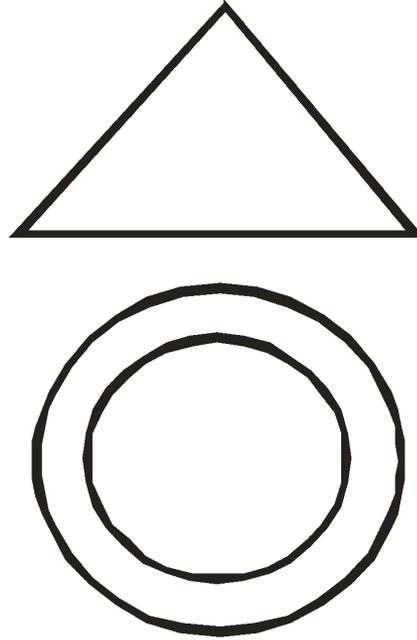
- отборник пробы порошка – закрытая труба, которую помещают в определенную позицию внутри объема материала, а затем открывают;
- **вакуумный** или пневматический пробоотборник – труба с открытым концом, через который втягивают порошок
- **ВИНТ** для взятия пробы – винт в оболочке,

1.2.1 Обработка проб твёрдых
материалов состоит из стадий:

- 1) дробления,
- 2) измельчения,
- 3) перемешивания и
- 4) сокращения.

1) Перемешивание проводят:

- механически в емкостях
(бочка с диагональным валом –
– «пьяная бочка»),
- * перекатыванием из угла в угол
на различных плоскостях
(брезент, листы бумаги и т. д.),
- * перемешиванием *методом **кольца**
и конуса.*



Перемешивание пробы
по способу *кольца и конуса*

1.2.2 Сокращение пробы.

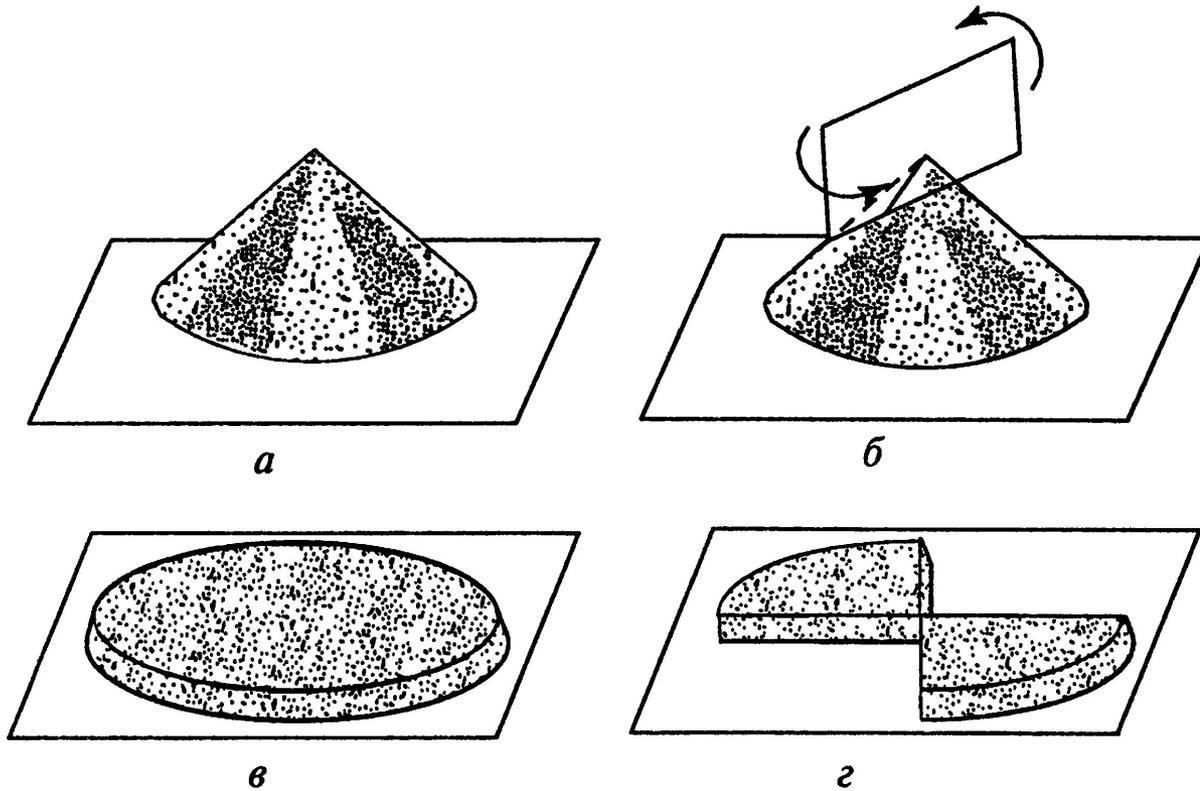


Схема **квартования** первичной средней пробы:

а — перемешанная куча; б — расплющивание кучи; в — расплющенная куча; г — куча,

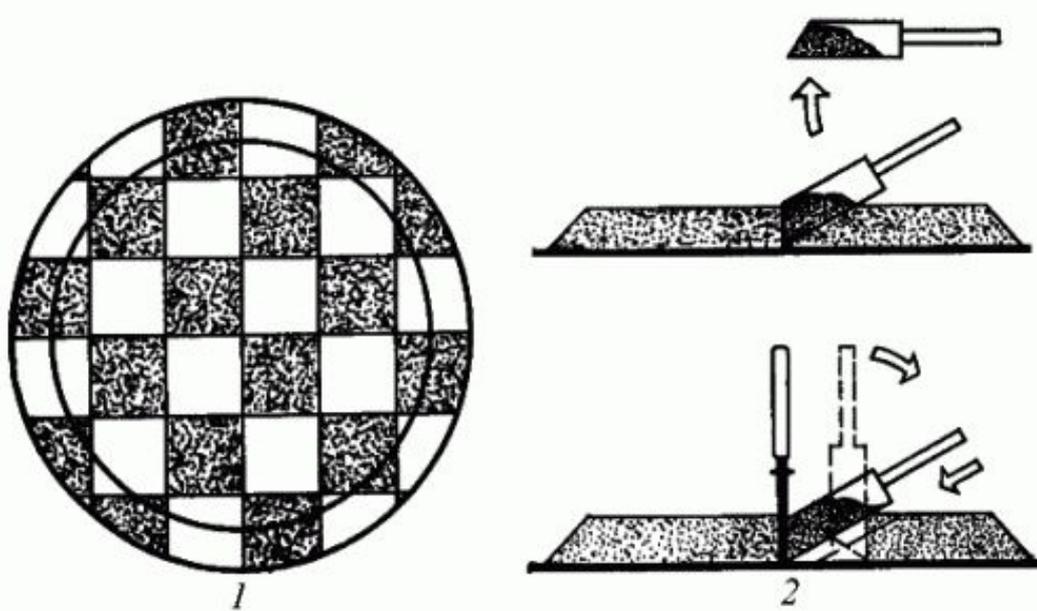


иллюстрация способа **шахматного**
отбора

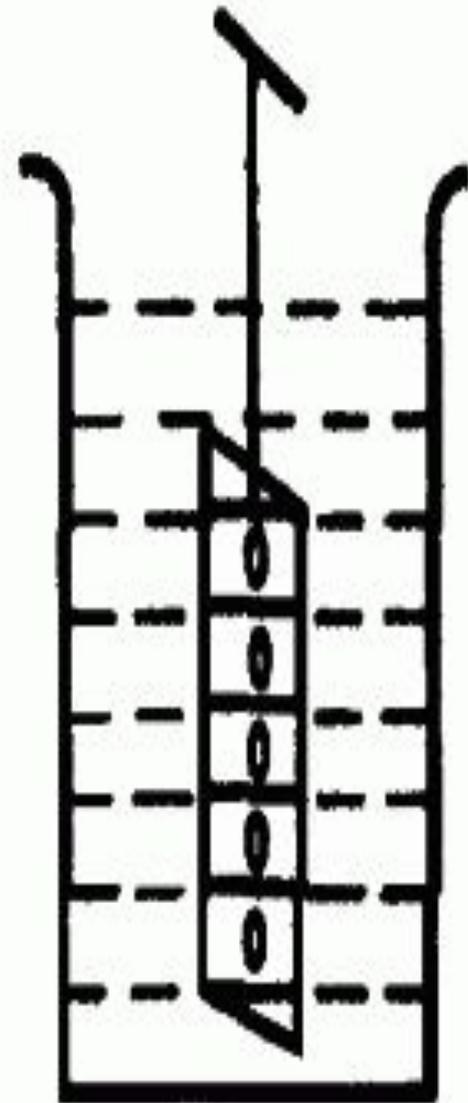


и т. д.

**Типовая схема подготовки пробы
анализу**

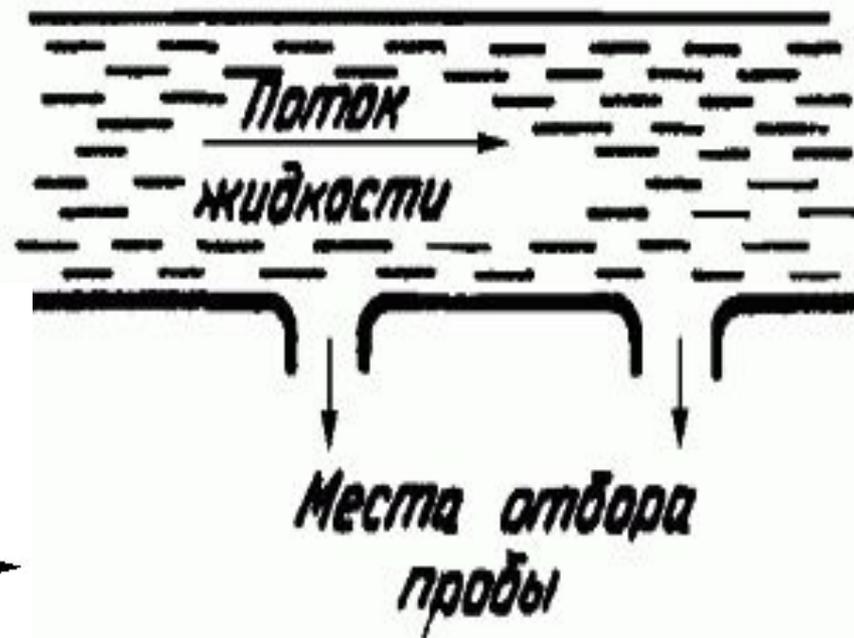
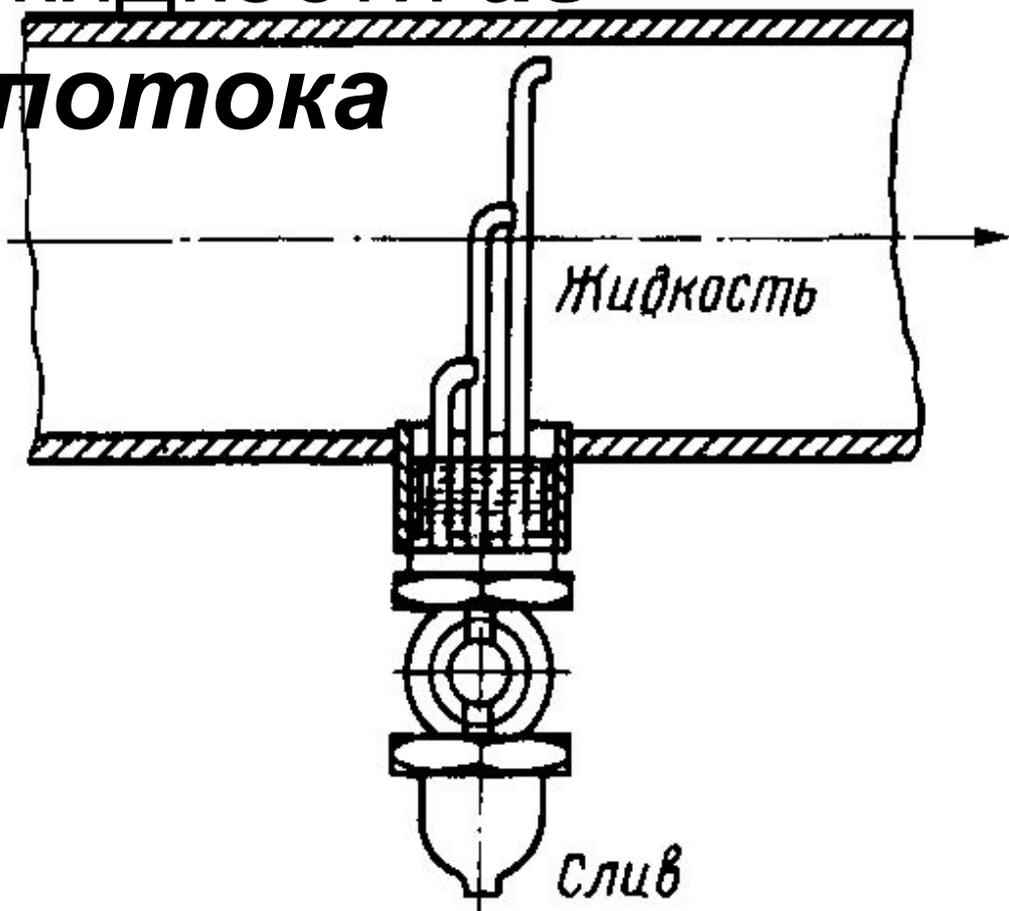
1.3 Способы отбора проб жидкостей

Они различны для **гомогенных** и **гетерогенных** систем.



Отбор гомогенной

жидкости из потока



Пробы ***гетерогенных*** жидкостей отбирают по-разному:

- в одних случаях жидкость гомогенизируют,
- в других, наоборот, добиваются полного ее расслоения.

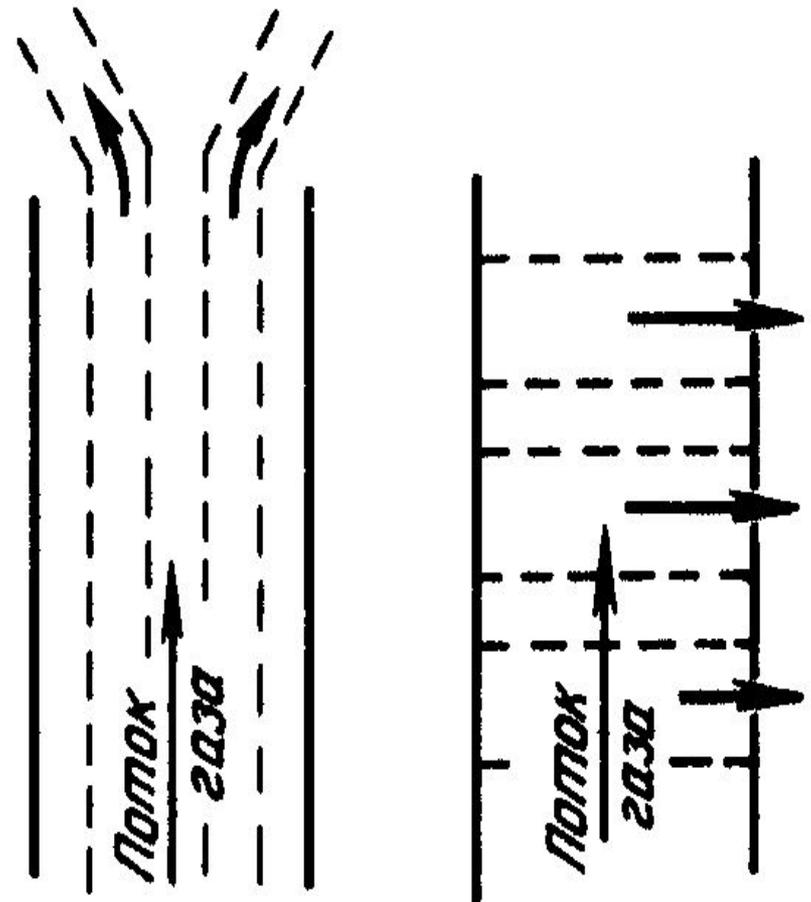
Гомогенизацию проводят:

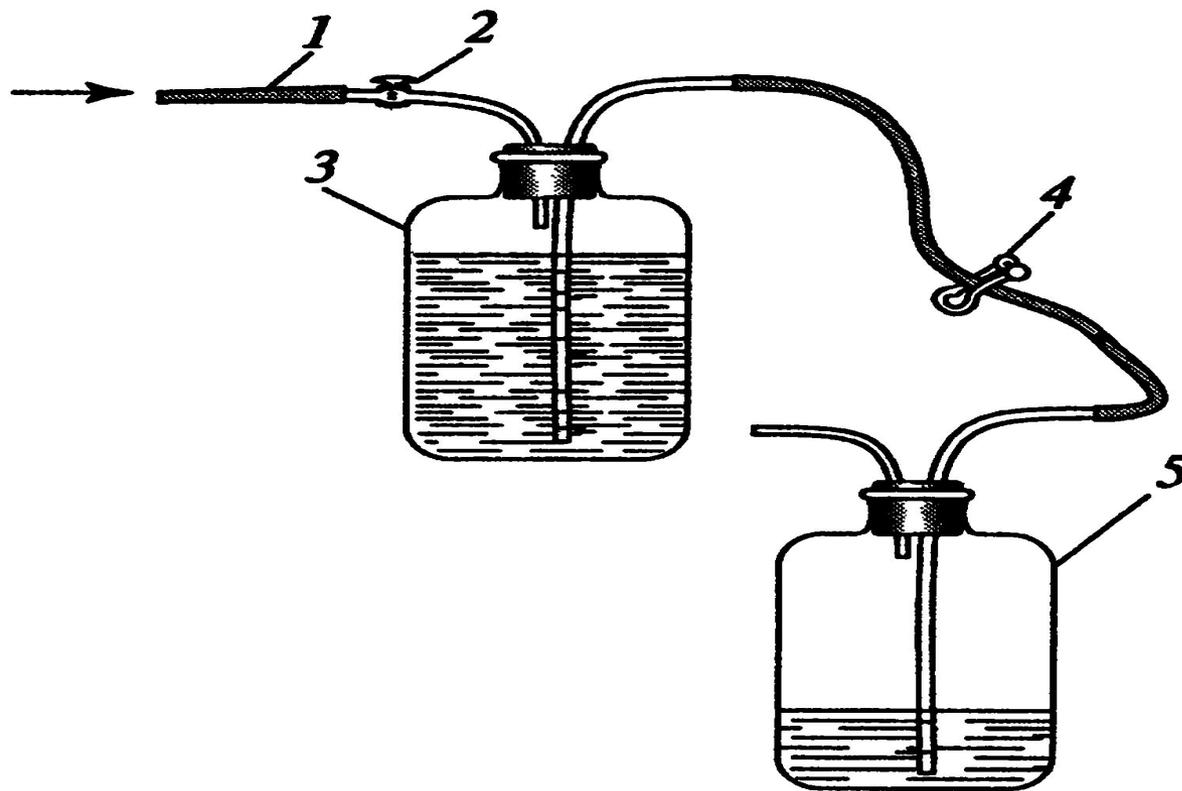
- ✓ изменяя температуру,
- ✓ перемешивая жидкость
- ✓ или подвергая ее вибрации.

1.4 Отбор проб газов

При отборе пробы **из потока газа** обычно используют:

- ▶ метод продольных струй
- ▶ метод поперечных сечений.





Аспиратор:

- 1 — трубка для соединения с газоходом;
- 2 — кран;
- 3 — бутылка для отбора пробы;
- 4 — зажим;
- 5 — бутылка для вытесняемого раствора

2 Подготовка проб к анализу (пробоподготовка).

Стадии подготовки проб к анализу

** высушивание;*

** разложение (чаще с переводением пробы в раствор);*

** устранение влияния мешающих компонентов –*

2.1 Высушивание образцов.

образцы содержат переменное количество

ВОДЫ: * химически **не**связанная вода и

* химически связанная вода.

* Химически Несвязанная вода –

ЭТО

- адсорбированная на поверхности
пробы
твёрдого вещества;

* Химически связанная вода

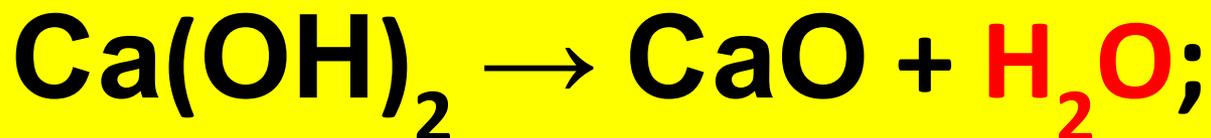
– кристаллизационная вода:



– конституционная вода:

выделяющаяся в результате
разложения

вещества при нагревании



2.2 Разложение образцов. Переведение пробы в раствор.

матрица – это вещество,
в среде которого находятся
выделяемые компоненты

Способы разложения проб

– *мокрые* – это растворение пробы
в различных растворителях,
преимущественно *в кислотах и их смесях*;

– *сухие* – ЭТО
* *термическое разложение,*
* *сплавление,*
* *спекание*

С ОКСИДАМИ, СОЛЯМИ, ЩЕЛОЧАМИ И ИХ СМЕСЯМИ.

2.2.1 Растворение (мокрые способы).

Часто лучший растворитель – вода.

При *мокрым* способе разложения пробы часто применяют *кислоты* и их **смеси** при нагревании.

При этом в пробу *не вводятся* посторонние **катионы**, а сами кислоты сравнительно легко удаляются из сферы реакции в процессе нагревания.

Кислоты могут проявлять

окислительные

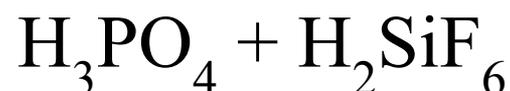
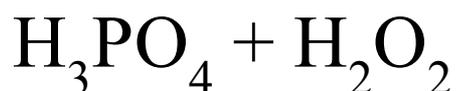
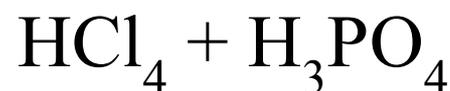
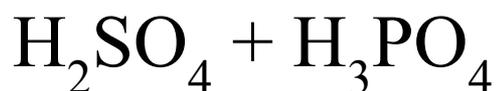
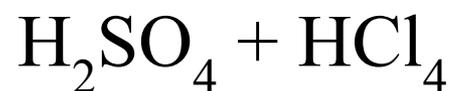
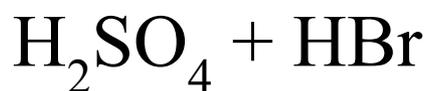
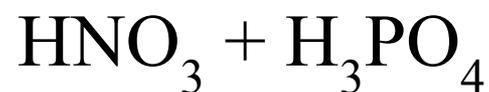
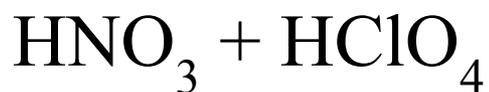
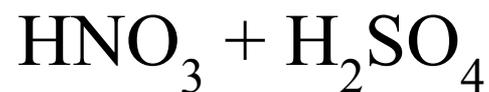
(конц. и разб. HNO_3 и конц. H_2SO_4)

или *комплексующие* свойства

(HF , H_3PO_4).

Иногда к кислотам добавляют пероксид водорода H_2O_2 , органические оксикислоты и т.п.

Примеры смесей кислот



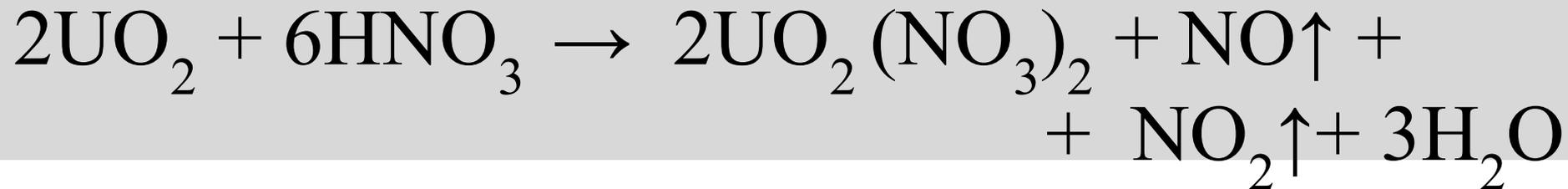
$\text{HNO}_3 + \text{конц. HCl (1:3)}$ } – *царская водка*

конц. { ***HNO₃ + конц. HCl (3:1)*** } – «лефортова»,
или **обратная царская водка**

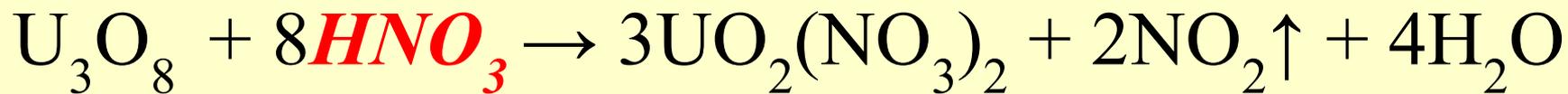
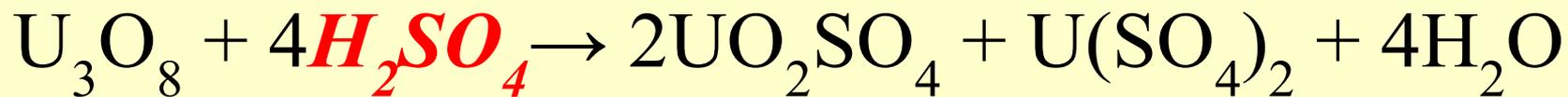
Металлический уран :



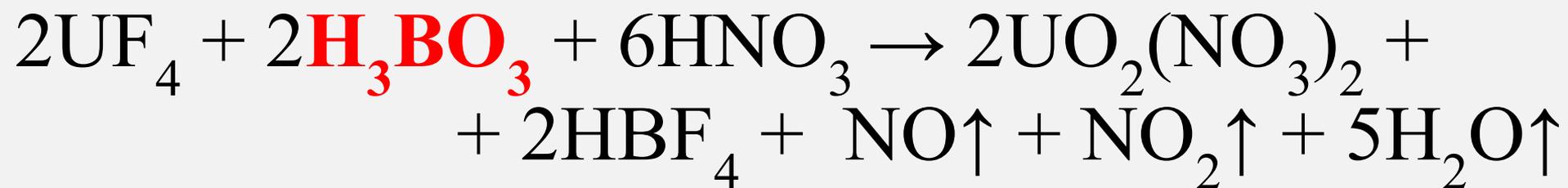
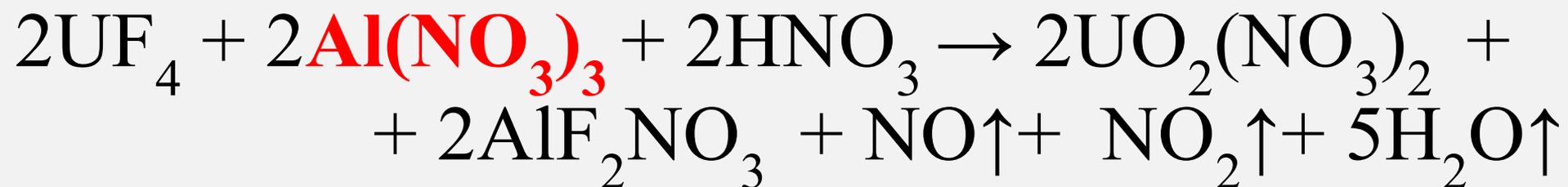
Диоксид урана UO_2



закись-окись урана U_3O_8



тетрафторид урана (UF_4):



Металлический плутоний

...

Диоксид плутония (PuO_2)

...

Металлический торий

...

Диоксид тория ThO_2

....

(См. особое: «Химия U Pu Th»)

ПРИМЕРЫ Растворения ядерных материалов

**U, UO₃,
U₃O₈,
UF₄**

*Растворение в кипящей
HNO₃.*

При необходимости с
последующим упариванием с
H₂SO₄ до выделения белых
паров

Порошок и
таблетки
 UO_2 ,
 UO_2-ThO_2 ,
а также
отходы

Растворение в кипящей HNO_3 .

При необходимости фильтрация с последующим плавлением осадка с $NaHSO_4$ или Na_2CO_3 .

Плав растворяют в HNO_3 ,
растворы объединяют.

При необходимости – с последующим упариванием с H_2SO_4 до выделения белых паров

<p>Pu или Pu-Al</p>	<p><i>Растворение</i> в 6 N HCl или 18 N H₂SO₄</p>
<p>PuO₂ или PuO₂-UO₂</p>	<p><i>Растворение</i> в 8 N HNO₃ – 0,1 N HF, плавление с NaHSO₄</p>
<p>PuO₂, сожженный при 800°C</p>	<p><i>Сплавление</i> с NaHSO₄</p>

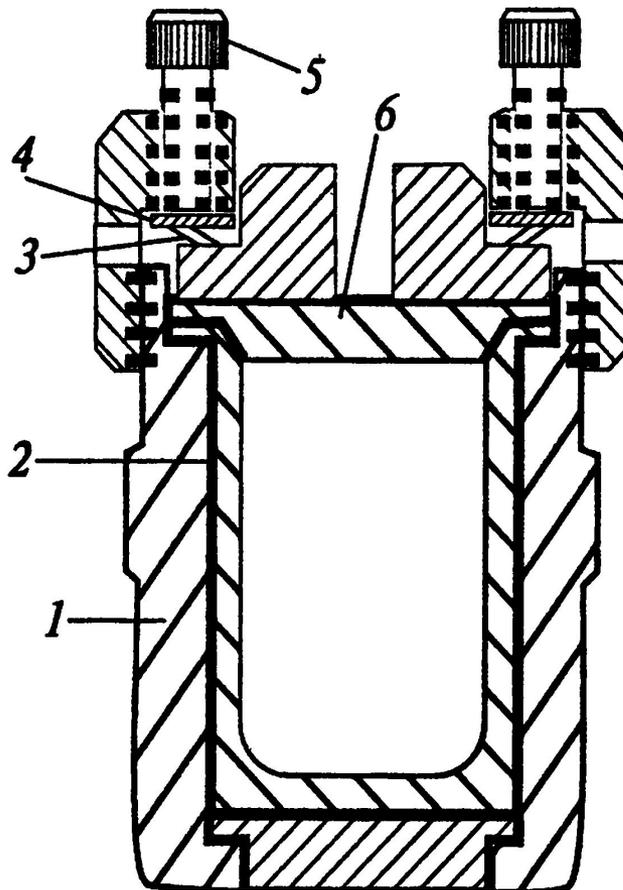


Схема автоклава для разложения веществ кислотами:

- 1 — корпус; 2 — тефлоновая камера;
3 — пружина; 4 — кольцо;
5 — винт для регулировки давления;
6 — крышка

2.2.2 Сухие способы разложения

К ним относятся *сплавление, спекание и термическое разложение*;

они применяются в тех случаях, когда мокрые способы не позволяют обеспечить вскрытие.

При ***сплавлении*** тонко измельченный образец перемешивают с (8-10)-кратным избытком ***реагента*** (**плавня**) и нагревают (300-1000 °С) до получения прозрачного **плава**.

После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах.

При сплавлении используют щелочные, кислые и окислительные плавни.

PuO₂, прокаленный выше 500 °С, вскрывают сплавлением его с **NaHSO₄** или **K₂S₂O₇** при 600°С:



При сплавлении **со щелочами** при 500–600 °С образуются плутонаты :



**МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЯМ
(УРАНА, ПЛУТОНИЯ И ТОРИЯ)
ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(методы разделения и концентрирования)

Мешающее действие

сопутствующих элементов проявляется
не только в том,

что они дают аналитический сигнал,
аналогичный определяемому элементу,

но и в том, что они часто
изменяют поведение определяемого
элемента.

Разделение – это операция,
в результате которой компоненты
исходной смеси **отделяются** один от
другого, причем их концентрации
могут не отличаться, либо мало
отличаться друг от друга,
то есть разделяются ***компоненты с
соизмеримыми концентрациями.***

Концентрирование — это операция, в результате которой ***повышается отношение*** концентрации компонентов, содержащихся на уровне примесей (микрокомпоненты), ***K*** концентрации основного компонента (макрокомпонента).

В радиохимии применяются две
основные группы

методов разделения и концентрирования:

1) методы разделения, основанные на
равновесии

между твёрдой и жидкой фазами:

- * осаждение и
- * соосаждение,
- * *ионообменная* хроматография,
- * электролиз на тв. электродах.

2) методы разделения, основанные на равновесии

между двумя жидкими фазами:

- * экстракция органическими растворителями,
- * распределительная хроматография
 - электролиз на ртутном катоде

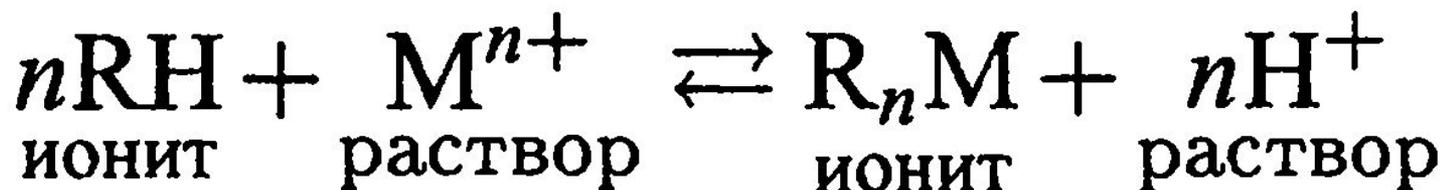
**Из них в как в технологической,
так и в аналитической практике
применяются**

ионный обмен и экстракция

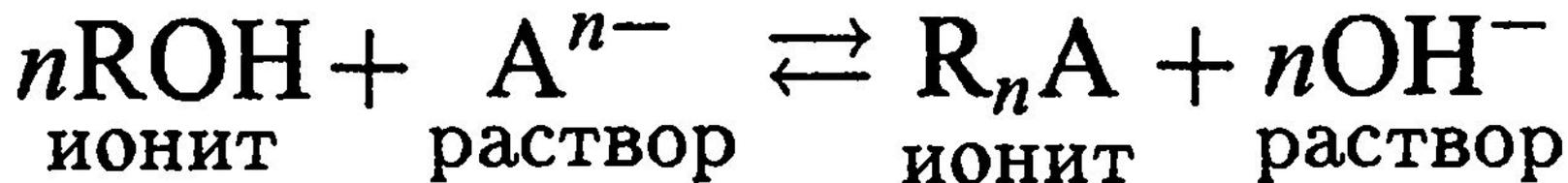
Ионный обмен – это процесс стехиометрического обмена ионов одного знака между ионитом и раствором.

Ионитами (ионообменными смолами) называют органические или неорганические вещества, практически нерастворимые в воде и других растворителях, содержащие активные (ионогенные) группы с ***подвижными ионами*** и способными ***обменивать*** эти ионы в эквивалентном количестве на ионы других электролитов (поглощаемые ионы).

катиониты – сорбенты, содержащие в своей структуре кислотные группы, т.е. сорбенты, обладающие свойствами кислот и способные к обмену катионов;



аниониты – сорбенты, содержащие в своей структуре основные группы,
т. е. сорбенты, обладающие свойствами оснований
и способные к обмену анионов;

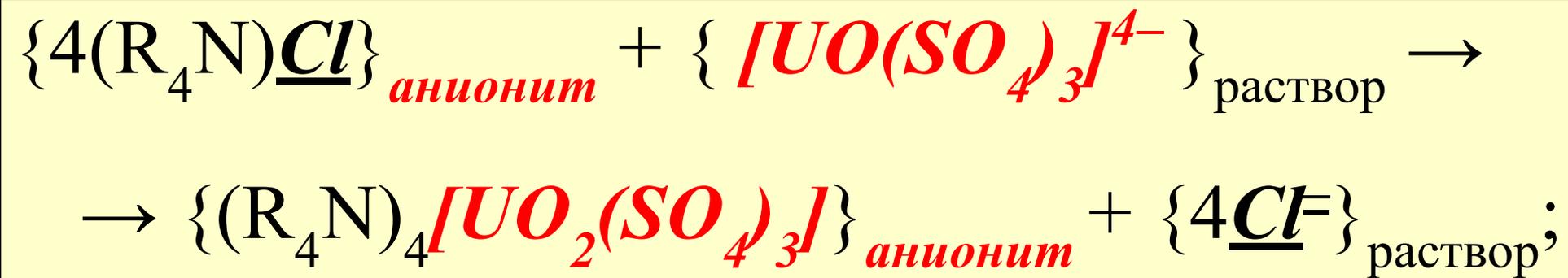
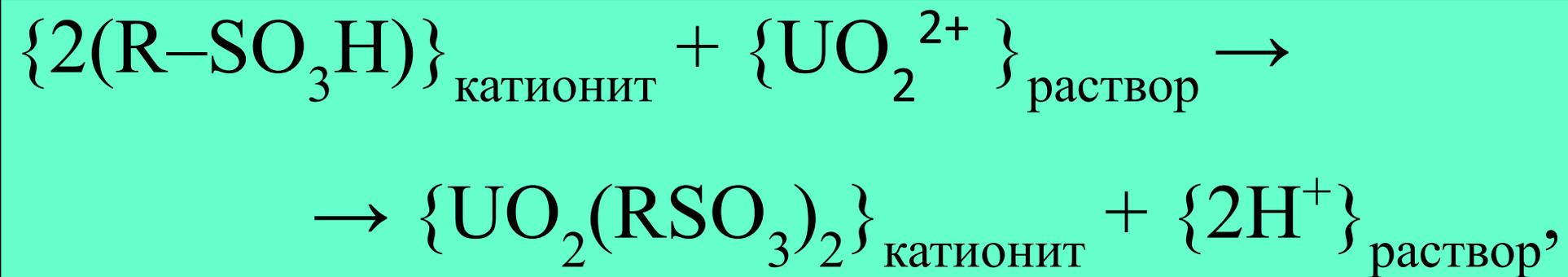


амфотерные иониты (амфолиты) –

В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИСЛОТНОСТИ

(рН раствора) диссоциируют как

КИСЛОТНЫЕ ИЛИ ОСНОВНЫЕ ИОНИТЫ.



Экстракция

Экстракция – это метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества *между двумя несмешивающимися жидкими фазами* (растворителями).

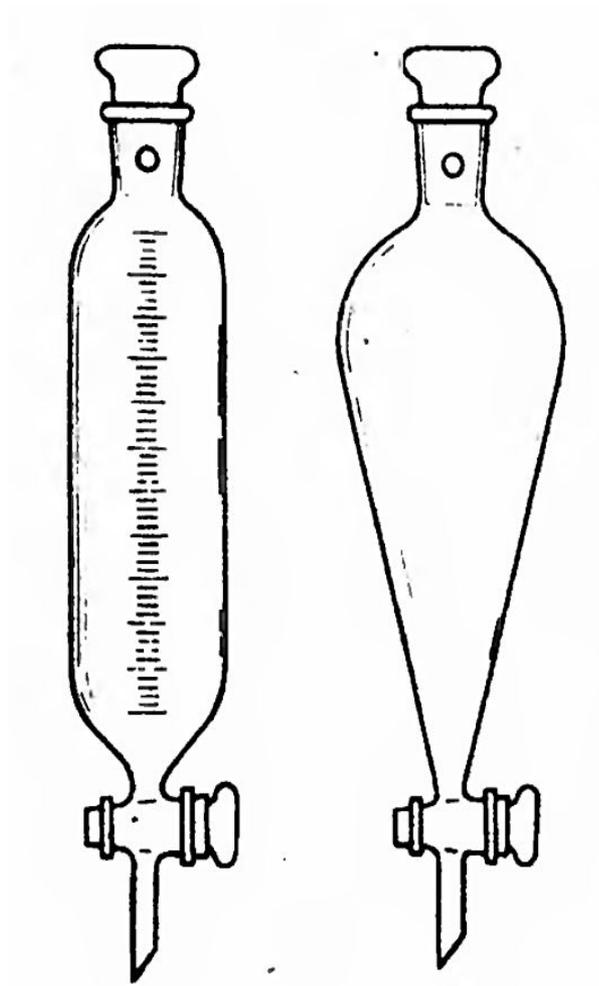
Наиболее часто используют системы *водный* раствор – несмешивающийся с ним *органический* растворитель, называемый *экстрагентом*.

При контакте фаз вещество распределяется
между ними таким образом,
что концентрация его в одной фазе
увеличивается,
а в другой – уменьшается

.

Экстракция позволяет осуществлять:

- ** как *абсолютное*,
так и *относительное* концентрирование,
- ** как *индивидуальное*, так и *групповое* выделение
микрокомпонентов;
- ** как сброс матрицы,
так и отделение микрокомпонентов.



*Делительные воронки для проведения
экстракции*

Экстргент – это органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом соединение, способное раствориться в органической фазе;

экстракт и рафинат – соответственно органическая и водная фазы после экстракции;

реэкстракт – водная фаза, полученная после реэкстракции, т. е. после извлечения металла из экстракта в новый водный раствор, **но** уже в концентрированном состоянии.

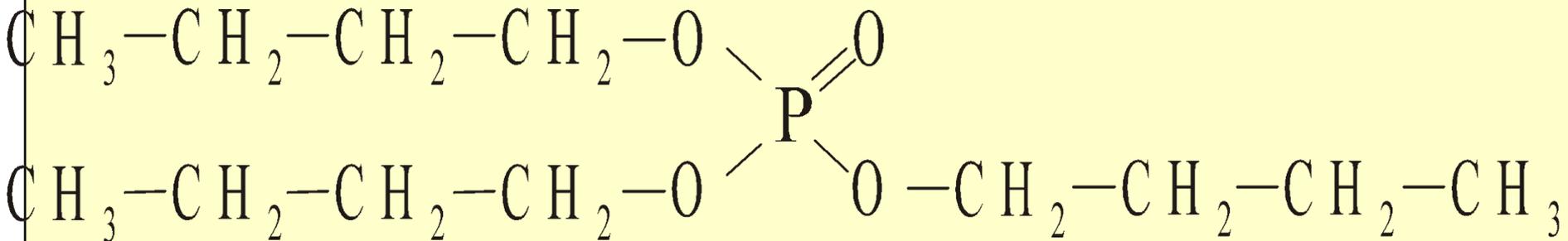
нейтральные (спирты, эфиры, кетоны
и фосфор-органические соединения);

кислые (органические кислоты и их
соли),

основные (органические основания и
их соли).

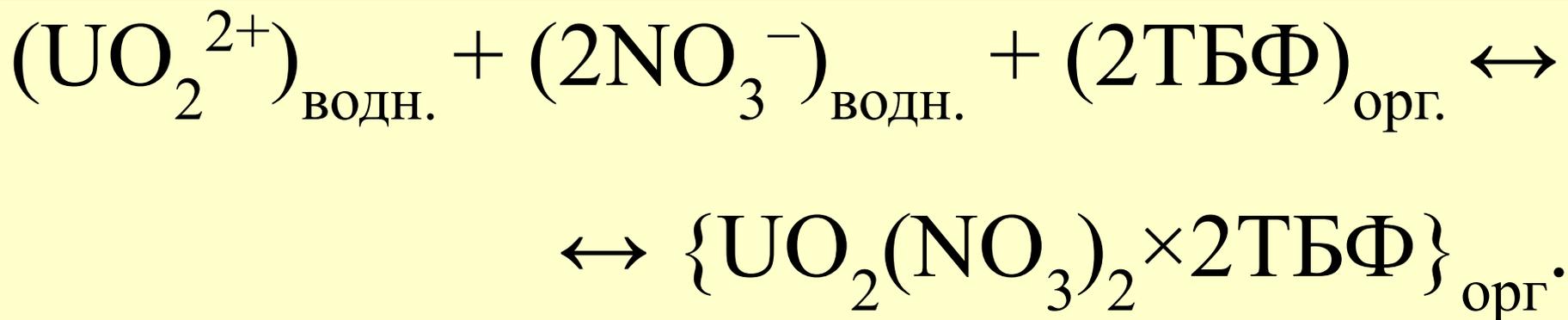
ПРИМЕР:

трибутиловый эфир фосфорной
кислоты $(C_4H_9O)_3PO$
(трибутилфосфат, ТБФ):



образование сольватов по *механизму*
присоединения

(образование донорно-акцепторной
связи за счёт неподелённой пары
электронов
фосфорильного кислорода)



Ряды экстракционной способности

